



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 934 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
07.01.1998 Patentblatt 1998/02

(51) Int Cl. 6: C08F 10/00, C08F 4/623

(21) Anmeldenummer: 95113436.0

(22) Anmeldetag: 26.08.1995

### (54) Geträgerte Metallocen-Katalysatorsysteme

Supported metallocene catalyst system

Système catalytique à base de métallocène sur support

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

- Langhauser Franz, Dr.  
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
- Görtz, Hans-Helmut, Dr.  
D-67251 Freinsheim (DE)
- Kerth, Jürgen, Dr.  
D-67316 Carlsberg (DE)
- Schweiler, Günther, Dr.  
D-67159 Friedelsheim (DE)

(30) Priorität: 07.09.1994 DE 4431838

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft  
67063 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 500 944 EP-A- 0 573 120  
WO-A-95/00526

- DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID  
COMMUNICATIONS, Bd. 14, Nr. 2, Februar 1993  
Seiten 109-114, XP 000334497 CHIEN JAMES C  
W 'Olefin copolymerization...'

(72) Erfinder:

- Lynch, John, Dr.  
D-67590 Monsheim (DE)
- Fischer, David, Dr.  
D-67161 Gönnheim (DE)

EP 0 700 934 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

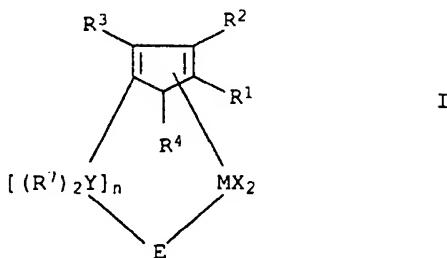
**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft geträgerte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

5 a) Aufbringen einer Mischung aus

A) mindestens einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I

10



15

20

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

30 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>5</sup>,  
wobei R<sup>5</sup>

35 C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit  
jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

40 R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis  
C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenen-  
falls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cycli-  
sche Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub> mit

45 R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

50 Y Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

n die Zahlen 1, 2, 3 oder 4  
und

E -O-, -S-, >NR<sup>8</sup> oder >PR<sup>8</sup> mit

R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl oder Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> mit

R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Alkylaryl

55

und

B) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II

55 M<sup>1</sup>(R<sup>10</sup>)<sub>m</sub>(X<sup>1</sup>)<sub>o</sub>

II

in der

M<sup>1</sup> ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,5 R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,X<sup>1</sup> Fluor, Chlor, Brom oder Jod,10 m eine ganze Zahl von 1 bis 3,  
undo eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe m+o der Wertigkeit von M<sup>1</sup> entspricht auf einen Träger, der gegebenenfalls mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III

15

 $M^2(R^{11})_p(X^2)_q$ 

III

in der

20 M<sup>2</sup> ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,R<sup>11</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,25 X<sup>2</sup> Fluor, Chlor, Brom oder Jod,p eine ganze Zahl von 1 bis 3,  
und

30

q eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe p+q der Wertigkeit von M<sup>2</sup> entspricht

vorbehandelt sein kann

und

35

b) anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung.

40

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung derartiger geträgerter Katalysatorsysteme, deren Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen sowie Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe dieser geträgerten Katalysatorsysteme.

Homogene Metallocen-Katalysatoren haben in den letzten Jahren wohldefinierte Poly-1-olefine mit enger Molekulargewichtsverteilung und hoher chemischer Einheitlichkeit zugänglich gemacht. Eine industrielle Nutzung erfordert in vielen Fällen jedoch eine Heterogenisierung dieser Katalysatoren, so daß eine einfache Handhabbarkeit des Katalysators und eine effektive Morphologiekontrolle des Produktes gewährleistet sind. Geträgerete Metallocen-Katalysatoren sind an sich bekannt. So beschreibt die US-A 5,227,440 solche Systeme, bei denen SiO<sub>2</sub> mit einem Aluminoxan umgesetzt wird, so daß ein aluminoxanbeladener Träger entsteht.

Auf diesen Träger wird das Metallocen aufgebracht, wobei ein aktiver Katalysator entsteht.

Aus der WO 94/03506 ist die Herstellung eines geträgerten, kationischen Metallocen-Katalysators durch Aufbringen der Reaktionsmischung eines Dialkylmetallocens mit einer ionischen Verbindung, die als Kation eine Brönsted-Säure und als Anion ein nichtkoordinierendes Gegenion wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat besitzt, auf einen anorganischen Träger bekannt. Auch hierbei wird ein aktiver Katalysator erhalten.

Analog beschreibt die WO 94/07928 die Herstellung eines aktiven, geträgerten Katalysators durch Aufbringen eines Dialkylmonocyclopentadienyltitan-Komplexes auf einen aluminoxan-vorbehandelten Träger und Aktivierung mittels Tris(pentafluorphenyl)boran.

EP-A-0 500 944 beschreibt geträgerete Katalysatorsysteme von Dicyclopentadienyl-Metallocenkomplexen und organometallischen Verbindungen, wobei anschließend eine Aktivierung mit einer metalloceniumionenbildenden Verbin-

dung durchgeführt wird.

Solche schon aktive Katalysatoren führen leicht zu Problemen bei der Dosierung des Katalysators in den Reaktor.

Vorteilhaft ist daher ein noch inaktiver Katalysator, der erst zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Dosierung oder auch erst im Reaktor, aktiviert werden kann.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, geträgte Katalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, die insbesondere zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar sind und wobei das angewandte Verfahren nicht auf gut lösliche Metallocene beschränkt ist. Weiterhin soll das eingesetzte Metallocen zu einem großen Teil auf dem Träger fixiert werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten geträgerten Katalysatorsysteme gefunden.

10 Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung derartiger geträgter Katalysatorsysteme, deren Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen sowie Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe dieser geträgerten Katalysatorsysteme gefunden.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme sind dadurch erhältlich, daß in einer ersten Stufe a) eine Mischung aus einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I und einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II auf einen Träger aufgebracht werden.

15 Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 µm liegen, insbesondere 30 bis 70 µm. Es können sowohl anorganische als auch organische Trägermaterialien eingesetzt werden, wobei die anorganischen bevorzugt sind.

20 Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel  $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$ , worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, vorzugsweise 0 bis 0,5; dies sind also Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace.

25 Andere anorganische Verbindungen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgCl}_2$  oder diese Verbindungen enthaltende Mischungen können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

30 Von den organischen Trägermaterialien sind insbesondere feinteilige Polyolefine wie Polypropylen und Polyethylen zu nennen.

35 Die Trägermaterialien können direkt eingesetzt werden oder sie können mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III vorbehandelt sein.

37 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel III

30  $\text{M}^2(\text{R}^{11})_p(\text{X}^2)_q$  III

sind diejenigen bevorzugt, in denen

35  $\text{M}^2$  Li, Na, K, Mg oder Al bedeutet,

40  $\text{R}^{11}$  C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und

45  $\text{X}^2$  Chlor.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Metallverbindungen III, bei denen q Null ist, insbesondere Magnesiumalkyle und Aluminiumalkyle wie  $\text{Mg}(\text{n-Butyl})_2$  und  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$ . Sind in einer Verbindung mehrere Reste  $\text{R}^{10}$  bzw.  $\text{X}^2$  vorhanden, so können diese auch jeweils verschieden sein.

50 Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel III als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe wie Heptan geeignet. Die Menge an Metallverbindung III kann in weiten Grenzen variieren, besonders geeignet sind 0 bis 75 Gew.-% pro g Träger. Die Temperaturen, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 80°C, 0,1 bis 48 Stunden und 0,5 bis 2,0 bar.

55 Es hat sich als geeignet erwiesen, nach der Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung III durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Auf den Träger - vorbehandelt oder nicht - wird nun die Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II aufgebracht.

55 Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen

50 M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet,

X Chlor,

5 R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder wobei zwei benachbarte Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

Y für Silicium oder Kohlenstoff und

E für >NR<sup>8</sup> stehen.

10 Die Reste X können in einem Metallocenkomplex auch verschieden sein, vorzugsweise sind sie jedoch gleich. Die Herstellung der Metallocenkomplex I ist beispielsweise in der WO 93/08199 beschrieben. Von den Metallverbindungen II

15 M<sup>1</sup>(R<sup>10</sup>)<sub>m</sub>(X<sup>1</sup>)<sub>o</sub> II

sind diejenigen bevorzugt, in denen

20 M<sup>1</sup> Li, Mg oder Al bedeutet,

25 R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und

X<sup>1</sup> Chlor.

25 Besonders bevorzugt sind Metallverbindungen II, bei denen o Null ist, insbesondere Magnesiumalkyle und Aluminiumalkyle wie Mg(n-Butyl)<sub>2</sub> und Al(i-Butyl)<sub>3</sub>. Sind in einer Verbindung mehrere Reste R<sup>10</sup> und X<sup>1</sup> vorhanden, so können diese auch jeweils verschieden sein.

30 Sind die Trägermaterialien vorbehandelt worden, so können die Metallverbindungen II von den Metallverbindungen III verschieden sein, bevorzugt sind sie jedoch gleich.

35 Das Aufbringen der Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II auf den Träger geht vorzugsweise so vonstatten, daß der Metallocenkomplex I in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, gelöst oder suspendiert wird, mit der Metallverbindung II, die vorzugsweise ebenfalls gelöst ist, beispielsweise in Heptan, umgesetzt wird und dann der Träger zugegeben wird.

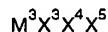
35 Das molare Verhältnis an Metallocenkomplex I zu Metallverbindung II beträgt 100:1 bis 10<sup>-4</sup>:1, vorzugsweise 1:1 bis 10<sup>-2</sup>:1. Die Menge an Träger zu Metallocenkomplex I beträgt vorzugsweise 10 g:1 µmol bis 10<sup>-2</sup> g:1 µmol.

40 Sowohl das Versetzen des Metallocenkomplexes I mit der Metallverbindung II als auch die Zugabe des Trägers ist an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man bei Temperaturen von 0 bis 60°C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 Stunden bei Drücken von 0,5 bis 2,0 bar.

40 Nach dem Aufbringen der Mischung aus Metallocenkomplex I und Metallverbindung II auf den Träger wird i.a. das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff getrocknet, der für sich keine nennenswerte Polymerisationsaktivität zeigt. Dieser Feststoff kann nun in einer weiteren Stufe b) zu einem beliebigen Zeitpunkt durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung aktiviert werden.

45 Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind insbesondere starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

45 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV



IV

50 bevorzugt, in der

55 M<sup>3</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

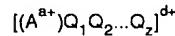
X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> und X<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest

oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in der X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> und X<sup>5</sup> gleich sind, vorzugsweise

5 Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel V



V

10

geeignet, in denen

A ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

15

Q<sub>1</sub> bis Q<sub>z</sub> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

20

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 steht,

z für ganze Zahlen von 0 bis 5

25

d der Differenz a - z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen.

30

Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

35

Da die Aktivierung zu einem beliebigen Zeitpunkt, d.h. vor, bei oder nach der Dosierung des geträgerten Katalysatorsystems in den Reaktor, erfolgen kann, richten sich die Aktivierungsbedingungen nach diesem Zeitpunkt, sind aber an sich unkritisch. Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 100 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex I.

40

Mit Hilfe dieser erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme lassen sich Polyolefine, insbesondere Polymerisate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en verwendet werden.

Aber auch Cycloolefine oder höhere Alk-1-ene sowie generell Alkene lassen sich als Monomere zur Homo- oder Copolymerisation einsetzen.

45

Die Herstellung der Polymerisate kann in den üblichen für die Polymerisation von Alkenen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Schleifenreaktoren oder Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann oder auch Hochdruckautoklaven oder Hochdruckrohrereaktoren.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch, Drücke von 0,5 bis 3500 bar, vorzugsweise 10 bis 50 bar und Temperaturen von -60°C bis +200°C haben sich als geeignet erwiesen.

50

Polymerisationsreaktionen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme lassen sich in der Gasphase, in einer Suspension und in inerten Lösungsmitteln durchführen. Als Suspensions- bzw. Lösungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkane.

55

Die mittlere Molmasse der gebildeten Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Reglern wie Wasserstoff, oder durch Veränderung der Reaktionstemperaturen. Durch Senkung der Reaktionstemperaturen lassen sich Polymerisate mit erhöhten mittleren Molmassen herstellen.

Die erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie zu einem beliebigen

Zeitpunkt aktivierbar sind, daß das eingesetzte Metallocen zu einem großen Teil auf dem Träger fixiert wird und daß das Herstellverfahren nicht auf gut lösliche Metallocene beschränkt ist.

Beispiele

5

Beispiel 1

10

Aufbringen einer Mischung aus Dimethylsilandyl(N-tert.butylamido)( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid (Ia) und  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  auf einen vorbehandelten anorganischen Träger

Beispiel 1.1

15

Trägervorbehandlung

20

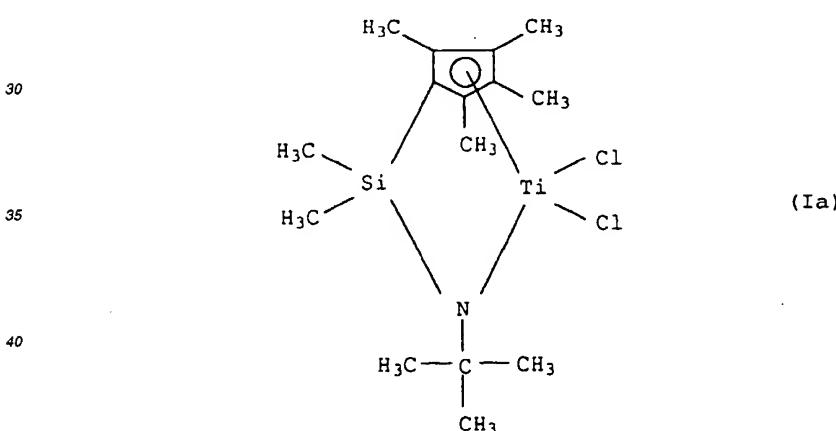
20 g  $\text{SiO}_2$  (SG332 d. Fa. Grace; Mittlerer Durchmesser: 50  $\mu\text{m}$ ; 12 h bei 100°C im Vakuum getrocknet) wurden in 200 ml trockenem Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 56 mmol  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  (als 2-molare Lösung in Heptan) innerhalb von 30 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur auf 45 bis 50°C anstieg. Anschließend wurde über Nacht nachgerührt, der Feststoff abfiltriert und je zweimal mit 30 ml Hexan und 30 ml Pentan gewaschen. Schließlich wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 1.2

25

Aufbringen der Mischung aus Metallocen I und Metallverbindung II 141  $\mu\text{mol}$  (50 mg) Ia

25



45

wurden in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 5 mmol  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  (2-molare Lösung in Heptan) wurde die erhaltene Lösung 10 Minuten gerührt. Dann wurden 5 g des unter 1.1 hergestellten Trägers langsam zugegeben und die erhaltene Suspension 60 Minuten nachgerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

50

Beispiel 2

55

Herstellung von Polyethylen (PE) in Suspension mit Tris(pentafluorphenyl)boran als metalloceniumionenbildende Verbindung

350 mg des in Beispiel 1 hergestellten Trägerkatalysators wurden in 1000 ml absolutem Toluol, dem 2 mmol  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  (als 2-molare Lösung in Heptan) zugesetzt waren, suspendiert. Die Suspension wurde unter Einleitung von Ethen (1 bar) auf 70°C erwärmt und 12,5 mg (0,025 mmol) Tris(pentafluorphenyl)boran, gelöst in 5 ml absolutem

Toluol, wurden langsam zugegeben. Bereits nach Zugabe von 1 ml wurde eine deutliche Ethenaufnahme beobachtet. Die Polymerisation wurde nach 60 Minuten abgebrochen, weil der Ansatz nicht mehr rührbar war. Die Aufarbeitung lieferte 10 g PE mit  $[\eta] = 6,5 \text{ dl/g}$  (gemessen nach DIN 53 728, Teil 4).

5 Vergleichsbeispiele 1 und 2

Vergleichsbeispiel 1

10 3,7 mg (10,4  $\mu\text{mol}$ ) Ia wurden in 1000 ml absolutem Toluol gelöst. Nach Zusatz von 4 mmol  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  (als 2-molare Lösung in Heptan) wurde die Lösung unter Einleitung von Ethen (1 bar) auf 70°C erwärmt. Dann wurde über einen Tropfrichter eine Lösung von 25 mg (49  $\mu\text{mol}$ ) Tris(pentafluorphenyl)boran, gelöst in 10 ml absolutem Toluol, langsam zugegeben. Bereits nach Zugabe von 4 ml dieser Lösung wurde eine deutliche Ethenaufnahme beobachtet, die schließlich etwa 6 l/h erreichte. Nach einer Polymerisationsdauer von 60 Minuten war der Ansatz nicht mehr rührbar und der Versuch wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung lieferte 10 g PE mit  $[\eta] = 4,1 \text{ dl/g}$  (gemessen nach DIN 53 728, Teil 4).

15

Vergleichsbeispiel 2

20 Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von 4 mmol  $\text{Al}(\text{i-Butyl})_3$  nur 2 mmol eingesetzt wurden. Hierbei trat keine erkennbare Reaktion auf.

Patentansprüche

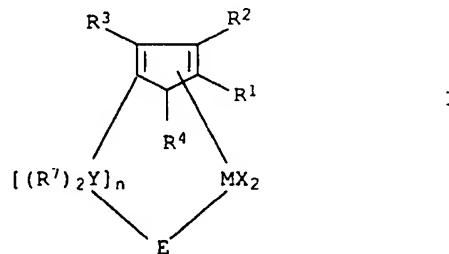
25 1. Geträgerte Katalysatorsysteme, erhältlich durch

a) Aufbringen einer Mischung aus

30 A) mindestens einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I

35

40



45 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

50 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  $-\text{OR}^5$ , wobei  $\text{R}^5$

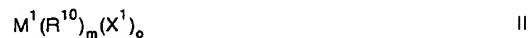
55 C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

55 R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $\text{Si}(\text{R}^6)_3$  mit

55 R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

EP 0 700 934 B1

	Y	Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff,
	R <sup>7</sup>	Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> - bis C <sub>10</sub> -Cycloalkyl oder C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl,
5	n	die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 und
	E	-O-, -S-, >NR <sup>8</sup> oder >PR <sup>8</sup> mit
10	R <sup>8</sup>	C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> - bis C <sub>10</sub> -Cycloalkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl oder Si(R <sup>9</sup> ) <sub>3</sub> mit
	R <sup>9</sup>	C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>10</sub> -Cycloalkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl oder Alkylaryl
		und
15		B) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel II



20		in der
	M <sup>1</sup>	ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,
25	R <sup>10</sup>	Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
	X <sup>1</sup>	Fluor, Chlor, Brom oder Jod,
30	m	eine ganze Zahl von 1 bis 3, und
	o	eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe m+o der Wertigkeit von M <sup>1</sup> entspricht auf einen Träger, der gegebenenfalls mit mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III
35		



40		in der
	M <sup>2</sup>	ein Alkali-, Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,
45	R <sup>11</sup>	Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
	X <sup>2</sup>	Fluor, Chlor, Brom oder Jod,
50	p	eine ganze Zahl von 1 bis 3, und
	q	eine ganze Zahl von 0 bis 2, wobei die Summe p+q der Wertigkeit von M <sup>2</sup> entspricht
55		

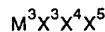
vorbehandelt sein kann  
und

b) anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metalloceniumionenbildenden Verbindung.

5 2. Geträgte Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein Feststoff mit einer Teilchengröße von 1 bis 200  $\mu\text{m}$  verwendet wird.

10 3. Geträgte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine starke, neutrale Lewissäure eingesetzt wird.

15 4. Geträgte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als starke, neutrale Lewissäure Verbindungen der allgemeinen Formel IV



IV

15 in der

M<sup>3</sup>

ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

20 X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> und X<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen

25 eingesetzt werden.

25 5. Geträgte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine ionische Verbindung mit lewissaurem Kation eingesetzt wird.

30 6. Geträgte Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metalloceniumionenbildende Verbindung eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation eingesetzt wird.

35 7. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß den Verfahrensbedingungen von Anspruch 1.

35 8. Verwendung von geträgerten Katalysatorsystemen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Polyolefinen.

40 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen bei Drücken von 0,5 bis 3500 bar und Temperaturen von -60 bis +200°C in Gegenwart eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man geträgte Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 verwendet.

45 10. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung b) des Katalysatorsystems unmittelbar vor, bei oder nach der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor erfolgt.

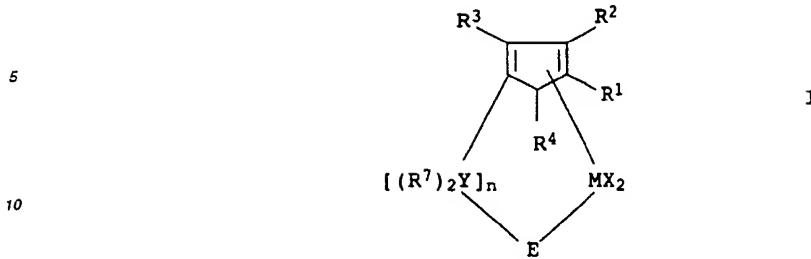
45 **Claims**

50 1. A supported catalyst system obtainable by

50 a) application of a mixture of

55 A) at least one metallocene complex of the formula I

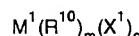
55



15 where

M is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum,  
 X is fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl or -OR<sup>5</sup>,  
 R<sup>5</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, alkylaryl, arylalkyl, fluoroalkyl or fluoroaryl, where each alkyl radical is of 1 to 10 carbon atoms and each aryl radical is of 6 to 20 carbon atoms,  
 R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, 5-membered to 7-membered cycloalkyl which in turn may carry a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl as a substituent, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl or arylalkyl, where two neighboring radicals together may furthermore form a cyclic group of 4 to 15 carbon atoms, or Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>,  
 R<sup>6</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl or C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl,  
 Y is silicon, germanium, tin or carbon,  
 R<sup>7</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl or C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl,  
 n is 1, 2, 3 or 4,  
 E is -O-, -S-, >NR<sup>8</sup> or >PR<sup>8</sup>,  
 R<sup>8</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, alkylaryl or Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> and  
 R<sup>9</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, or alkylaryl,  
 and

45 B) at least one metal compound of the formula II



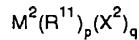
II

50 where

M<sup>1</sup> is an alkali metal or alkaline earth metal or a metal of main group III of the Periodic Table,  
 R<sup>10</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, alkylaryl or arylalkyl, where each alkyl radical is of 1 to 10 carbon atoms and each aryl radical is of 6 to 20 carbon atoms,  
 X<sup>1</sup> is fluorine, chlorine, bromine or iodine,

EP 0 700 934 B1

m is an integer from 1 to 3,  
and  
5 o is an integer from 0 to 2, the sum m+o corresponding to the valency of M<sup>1</sup>, to a carrier which, if required, may have been pretreated with at least one metal compound of the formula III

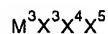


III

10 where  
M<sup>2</sup> is an alkali metal or alkaline earth metal or a metal of main group III of the Periodic Table,  
15 R<sup>11</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, alkylaryl or arylalkyl, where each alkyl radical is of 1 to 10 carbon atoms and each aryl radical is of 6 to 20 carbon atoms,  
X<sup>2</sup> is fluorine, chlorine, bromine or iodine,  
20 p is an integer from 1 to 3,  
and  
q is an integer from 0 to 2, where the sum p+q corresponds to the valency of M<sup>2</sup>,

25 and  
b) subsequent activation by reaction with a solution or suspension of a compound forming metallocenium ions.

30 2. The supported catalyst system as claimed in claim 1, wherein the carrier used is a solid having a particle size of from 1 to 200  $\mu$ m.  
3. The supported catalyst system as claimed in claim 1 or 2, wherein a strong, neutral Lewis acid is used as the compound forming metallocenium ions.  
35 4. The supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the strong, neutral Lewis acid used is a compound of the formula IV



IV

40 where  
M<sup>3</sup> is an element of main group III of the Periodic Table and  
45 X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup> and X<sup>5</sup> are each hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-aryl, alkylaryl, arylalkyl, haloalkyl or haloaryl, where each alkyl radical is of 1 to 10 carbon atoms and each aryl radical is of 6 to 20 carbon atoms, or fluorine, chlorine, bromine or iodine.  
50 5. The supported catalyst system as claimed in claim 1 or 2, wherein an ionic compound having a Lewis acid cation is used as the compound forming metallocenium ions.  
6. The supported catalyst system as claimed in claim 1 or 2, wherein an ionic compound having a Brönsted acid as a cation is used as the compound forming metallocenium ions.  
55 7. A process for the preparation of a supported catalyst system according to the process conditions of claim 1.

8. Use of a supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 6 for the preparation of polyolefins.

9. A process for the preparation of polyolefins at from 0.5 to 3500 bar and from -60 to +200°C in the presence of a catalyst system, wherein a supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 6 is used.

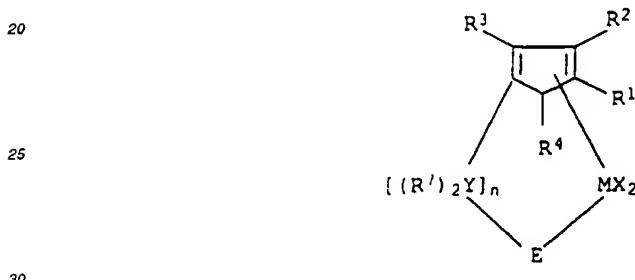
5 10. A process for the preparation of a polyolefin as claimed in claim 9, wherein the activation b) of the catalyst system is carried out immediately before, during or after the metering of the catalyst system into the reactor.

## 10 Revendications

1. Systèmes catalytiques supportés, que l'on peut obtenir par

15 a) application d'un mélange constitué de

15 A) au moins un complexe de métallocène de la formule générale I



dans laquelle les substituants ont les significations qui suivent :

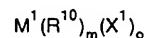
35 M représente le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantalé,  
X représente le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'hydrogène, des radicaux alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>,  
aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, ou -OR<sup>5</sup>,  
où R<sup>5</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, alkylaryle, arylalkyle, fluoralkyle ou  
40 fluoraryl avec à chaque fois de 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et de 6 à 20  
atomes de carbone, dans le reste aryle,  
R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cycloalkyle pentagonal  
à heptagonal, qui peut, à son tour, porter un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, à titre de substituant,  
un radical arylalkyle ou aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, où éventuellement aussi deux restes voisins peuvent  
45 représenter en commun des radicaux cycliques présentant de 4 à 15 atomes de carbone, ou  
Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub> où  
R<sup>6</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, ou cycloalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>,  
Y représente le silicium, le germanium, l'étain ou le carbone,  
R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, ou  
aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>,  
50 n est égal à 1, 2, 3 ou 4

et

E représente -O-, -S-, >NR<sup>8</sup> ou >PR<sup>8</sup> où  
55 R<sup>8</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, ou aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, alkylaryle ou  
Si(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub> où  
R<sup>9</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>10</sub>, alkylaryle ou aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>

et  
B) au moins un composé d'un métal de la formule générale II

5



II

dans laquelle

10  $M^1$  représente un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un métal du troisième groupe principal du système périodique,

$R^{10}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle  $C_1$  à  $c_{10}$ , alkylaryle ou aryle en  $C_6$  à  $c_{15}$ , ou arylalkyle avec à chaque fois de 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et de 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

15  $X^1$  représente le fluor, le chlore, le brome ou l'iode,

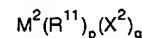
$m$  représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 3

et

20  $o$  représente un nombre entier dont la valeur varie de 0 à 2, où la somme  $m+o$  correspond à la valence de  $M^1$ ,

sur un support qui peut éventuellement au préalable être traité par au moins un composé d'un métal de la formule générale III

25



III

dans laquelle

30  $M^2$  représente un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou un métal du troisième groupe principal du système périodique,

$R^{11}$  représente un atome d'hydrogène, radical alkyle en  $C_1$  à  $c_{10}$ , alkylaryle ou aryle en  $C_6$  à  $c_{15}$ , ou arylalkyle avec à chaque fois de 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et de 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle,

35  $X^2$  représente le fluor, le chlore, le brome ou l'iode,

$p$  représente un nombre entier dont la valeur varie de 1 à 3

et

40  $q$  représente un nombre entier dont la valeur varie de 0 à 2, où la somme  $p+q$  correspond à la valence de  $M^2$

et

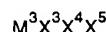
45 b) activation subséquente par réaction avec une solution ou une suspension d'un composé formant des ions métallocénium.

2. Systèmes catalytiques supportés suivant la revendication 1, caractérisés en ce que l'on utilise, à titre de support, un corps solides d'un calibre des particules de 1 à 200  $\mu m$ .

50 3. Systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que l'on utilise, à titre de composé formant des ions métallocénium, un acide de Lewis neutre, fort.

4. Systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que, à titre d'acide de Lewis neutre, fort, on utilise des composés de la formule générale IV

55



IV

dans laquelle

$M^3$  représente un élément du troisième groupe principal du système périodique,  
5  $X^3X^4X^5$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , un radical aryle en  $C_6$  à  $C_{15}$ , alkylaryle, arylalkyle, halogénoalkyle ou halogénoaryl avec à chaque fois de 1 à 10 atomes de carbone dans le reste alkyle et de 6 à 20 atomes de carbone dans le reste aryle, ou un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode.

10 5. Systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que, à titre de composé formant des ions métallocénium, on utilise un composé ionique avec un cation à acide de Lewis.

15 6. Systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que, à titre de composé formant des ions métallocénium, on utilise un composé ionique avec un acide de Bronsted, à titre de cation.

15 7. Procédé de préparation d'un système catalytique supporté suivant les conditions opératoires de la revendication 1.

20 8. Utilisation de systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour la préparation de polyoléfines.

20 9. Procédé de préparation de polyoléfines sous des pressions de 0,5 à 3500 bars et à des températures de -60 à +200°C, en présence d'un système catalytique, caractérisé en ce que l'on utilise des systèmes catalytiques supportés suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6.

25 10. Procédé de préparation de polyoléfines suivant la revendication 9, caractérisé en ce que l'on entreprend l'activation b) du système catalytique immédiatement avant, pendant ou après l'introduction dosée du système catalytique dans le réacteur.

30

35

40

45

50

55

EP0700934 A1  
Supported metallocene catalyst system  
BASF Aktiengesellschaft

Inventor(s): Lynch, John, Dr. ; Fischer, David, Dr. ; Langhauser Franz, Dr. ; Görtz, Hans-Helmut, Dr. ; Kerth, Jürgen, Dr. ; Schweier, Günther, Dr.

Application No. EP95113436 A1 EP, Filed 19950826, A1 Published 19960313

**Abstract:** Supported metallocene catalysts, used for polyolefin prodn. Supported metallocene catalysts are claimed which are obtd. by (a) depositing a mixt. of (A) a metallocene complex(es) of formula (I) and (B) a metal cpd(s). of formula (II) on a support which is opt. pretreated with a metal cpd(s). of formula (III); and (b) activating the system by reacting with a soln. or suspension of a cpd. which forms metallocenium ions. M1(R10)m(X1)o (II) M2(R11)p(X2)q (III) M = Ti, Zr, Hf, V, Nb or Ta; X = F, Cl, Br, I, H, 1-10C alkyl, 6-15C aryl or OR5; R5 = 1-10C alkyl, 6-15C aryl or alkaryl, aralkyl, fluoroalkyl or fluoroaryl with 1-10C alkyl and 6-20C aryl gps.; R1-R4 = H, 1-10C alkyl, 5-7C cycloalkyl (opt. substd. with 1-10C alkyl), or 6-15C aryl or alkaryl, opt. with 2 adjacent gps. forming a 4-15C ring or Si(R6)3; R6 = 1-10C alkyl, 6-15C aryl or 3-10C cycloalkyl; Y = Si, Ge, Sn or C; R7 = H, 1-10C alkyl, 3-10C cycloalkyl or 6-15C aryl; n = 1, 2, 3 or 43; E = -O-, -S-, -NR8- or -PR8-; R8 = 1-10C alkyl, 3-10C cycloalkyl, 6-15C aryl, alkaryl or Si(R9)3; R9 = 1-10C alkyl, 8-10C cycloalkyl, 6-15C aryl or alkaryl; M1 = alkali, alkaline earth or Gp.III metal; R10 = as for R5 (except for F-substd. gps.); X1 = F, Cl, Br or I; m = 1-3; o = 0-2; m+o = valency of M1; M2 = as for M1, R11 = as for R10; X2 = F, Cl, Br or I; p = 1-3; q = 0-2; and p+q = valency of M2. Also claimed are (i) the process as above, and (ii) the prodn. of polyolefins at -60 to +200 degrees C and 0.5-3500 bar in the presence of the above catalyst system, which is activated before, during or after its addn. to the reactor.

Int'l Class: C08F01000; C08F004623

Priority: DE 4431838 19940907

Designated States: BE DE ES FR GB IT NL

Patents Cited:

EP0500944 (Y) [0]

WO9500526 (YP) [0]

EP0573120 (A) [0]

US5227440 [1]

WO9403506 [1]

WO9407928 [1]

WO9109882 (A) [1]

Non-Patent Citations:

- DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd. 14, Nr. 2, Februar 1993 Seiten 109-114, XP 000334497 CHIEN JAMES C W 'Olefin copolymerization...'

Patents Citing This One (3):

DE19606165A1 19970821 BASF AG

{n/a}

DE19606166A1 19970821 BASF AG

{n/a}

DE19606167A1

19970821 BASF AG

{n/a}